第 27 卷 第 1 期
2015年 1 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.1
Jan. 2015

流体环境对碳钢表面附着缓蚀剂膜的影响

何 毅[1] 范 毅[2] 丁忆鑫[2] 罗 智[2]

1. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室 成都 610500;
2. 西南石油大学化学化工学院 成都 610500

摘要: 实验模拟了油、气集输过程碳钢管线中的流体环境,在不同流体速度、温度及成膜时间下,通过EIS技术考察45号钢表面附着缓蚀剂膜的耐腐蚀性能及破坏过程。缓蚀剂膜的腐蚀破坏过程中,EIS监测获得典型的电化学阻抗谱。结果表明,随着腐蚀时间、流体流速与流体温度的增加,碳钢表面附着缓蚀剂膜层由厚变薄,由致密变疏松,并表现出多孔性。因此,流体通过导致的表面剪切作用与气泡冲击,降低了该缓蚀剂的性能表现。通过SEM方法,辅助评价了处于不同状态下的缓蚀剂膜的结构。

关键词: 缓蚀剂 膜层 流体 碳钢 电化学阻抗谱

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)01-0031-06

Influence of Fluid Flow on a Corrosion Inhibitor Film on Carbon Steel Surface

HE Yi[1], FAN Yi[2], DING Yixin[2], LUO Zhi[2]

1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

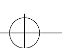
Abstract: Effect of corrosive fluid flow on the performance of an inhibitor film on carbon steel is studied by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a laboratory simulated environment, which aims to simulate the service condition of pipelines for oil and gas gathering and transferring. While the morphology of the inhibitor film was also characterized by SEM. Experimental results show that the thickness of the inhibitor film on the carbon steel 45 decreased and become much porous with the increasing fluid flow rate and temperature. Therefore, the effectiveness of this corrosion inhibitor is reduced due to the action of surface shear stress and bubble impact of the fluid flow.

Key words: corrosion inhibitor, film, fluid flow, carbon steel, EIS

1 前言

在油、气集输的各类管线中,使用有机类缓蚀剂来控制腐蚀是一种常用且有效的手段。工艺方法中,对各类缓蚀剂的使用方式有所不同,例如连续处理和批量处理。然而,由于油、气工业中腐蚀环境的多样化,使得实际应用缓蚀剂的选择变得复杂。从井内产出的油、气,通常是以一种混合态的形式被长距离输送至分离与炼化设备中,这种混合态通常包括油、气、盐水等[1]。因此,由于流体流动及气泡冲击等作用所导致的表面剪切效应势必会对已在管壁吸附成膜的缓蚀剂的结构与性能产生影响。集输流体的多相态化,以及不同流速所产生的不同流态和

定稿日期: 2014-04-08
基金项目: 油气藏地质及开发工程国家重点实验室开放基金 (PLN 0806) 资助
作者简介: 何毅,男,1975年,副教授,博士生
通讯作者: 何毅,E-mail: 13881958071@163.com,研究方向为油气田腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.069



流型，会进一步削弱缓蚀剂的性能表现，从而导致腐蚀问题加剧[2]。

电化学阻抗谱技术已较好的运用于多种类型的腐蚀与防护领域有关问题的研究，许多研究工作表明，在腐蚀与防护机理研究和分析方面，EIS展示了其特殊的优越性，尤其在吸附成膜的保护工作中[3]。实验室中，多数缓蚀机理研究工作均是通过旋转圆盘电极展开[4,5]，此外，最近一些学者报道了多相流条件下缓蚀剂的性能研究工作[6-8]。

本工作使用电化学阻抗技术，对用于普光气田集管中一种油溶性缓蚀剂在流体条件下的缓蚀剂膜性能进行监测与研究。探讨流体环境对吸附膜层的破坏过程、结构与稳定性影响。同时，通过对比扫描电子显微镜与电化学交流阻抗谱的分析结果，讨论了缓蚀剂膜层的结构特征。

2 实验方法

电化学阻抗法腐蚀测试实验采用三电极体系：饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为辅助电极，45号碳钢片作为工作电极，并用环氧树脂封固至其有效表面工作面积为1 cm^2。使用前将工作电极表面用800和1200目的金相砂纸打磨，在超声清洗机中用丙酮清洗除油，再用乙醇浸洗，最后冷风吹干并在干燥器中干燥1 h[9]。腐蚀介质为300 mL 3%NaCl溶液，并通入CO_2至溶液饱和。实验用缓蚀剂为普光气田用商业级批处理油溶性缓蚀剂C545。电化学阻抗测试前，将预处理好的工作电极置于预膜溶液中浸泡成膜，预膜溶液由等体积的柴油与缓蚀剂溶液溶解配置而成，预膜完毕后将电极用滤纸拭干并适当干燥。随后，将电极置于腐蚀介质中，并通过不同转速的磁力搅拌给予腐蚀介质不同的流速，室温下，通过EIS监测腐蚀过程中体系的交流阻抗。除此之外，为了考察温度的影响，相同测试条件下，通过改变体系温度，监测不同时间内、不同温度下体系电化学阻抗。最后，改变工作电极的预膜时间，从而考察成膜时间的影响。使用CHI604D电化学工作站进行电化学阻抗的测量，并用配套的软件进行记录与分析。实验频率范围为10^{-2}~10^5 Hz，扰动幅值为5 mV。在稳定的开路电位下进行EIS测量。

将4片45号钢钢片按前述处理方法打磨、浸洗，随后将钢片分别置于预膜溶液中静置12 h，待缓蚀剂充分吸附成膜。取出钢片，分别将3片钢片置于前述腐蚀介质中，1片静止浸泡腐蚀2 h，1片在1000 r/min的磁力搅拌下动态腐蚀2 h，另1片在1500 r/min下动态腐蚀2 h。通过JSM 7500F扫描电镜 (SEM) 分别观察分析4片钢片的表面状况。

3 结果与讨论

3.1 SEM分析

图1分别显示了不同条件下45号钢钢片表面状况。图1a显示了未经任何腐蚀介质作用充分成膜的预膜钢片表面，由图知，缓蚀剂分子吸附于金属表

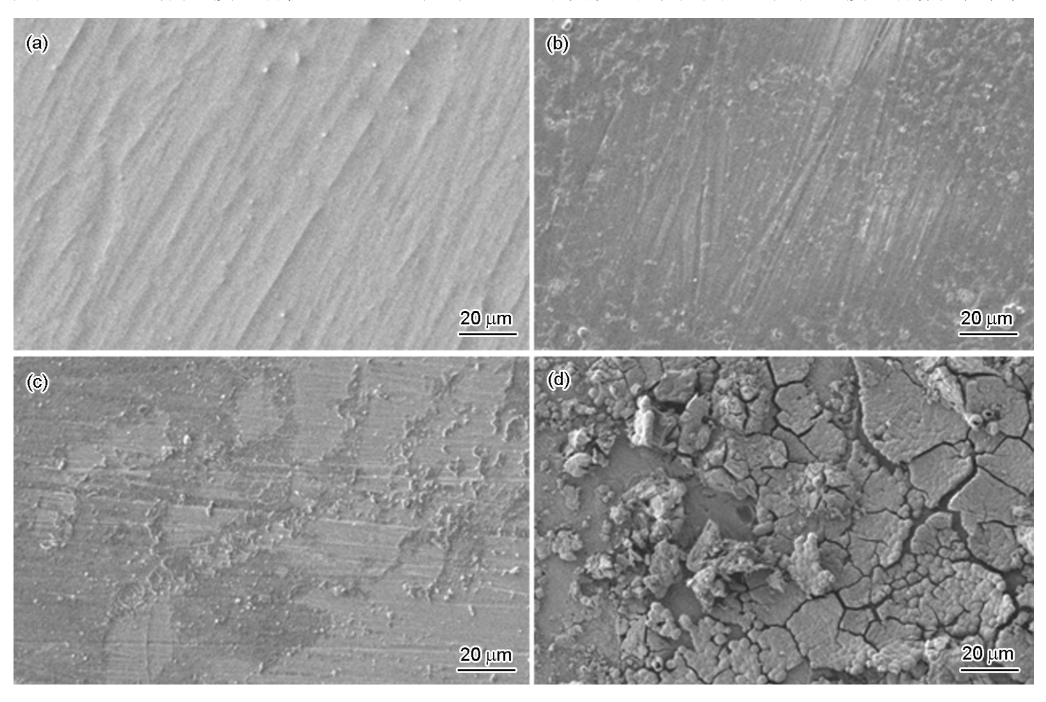


图1 不同条件下45碳钢表面的SEM像

Fig.1 SEM images of 45 steel surface under different conditions: (a) filmed steel, (b) immersing filmed steel in solution for 2 h, (c) immersing filmed steel in solution with a rotation of 1000 r/min for 2 h, (d) immersing filmed steel in solution with a rotation of 1500 r/min for 2 h

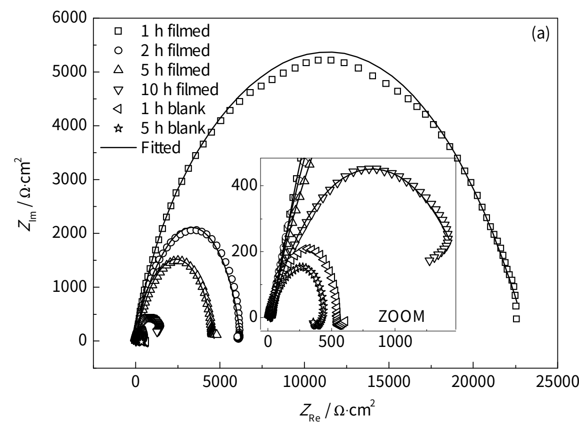
面形成了光滑平整的有机分子膜[10]。图1b为充分预膜钢片在前述腐蚀介质中静止浸泡2 h后表面状况，可以看到表面膜层出现了一些裂缝与孔洞。图1c显示了充分预膜钢片在前述腐蚀介质中动态腐蚀2 h后表面状况，通过1000 r/min的磁力搅拌给予腐蚀介质旋转流动，钢片表面呈现出不同形貌，部分吸附缓蚀剂膜层被成片剥离。图1d显示了1500 r/min下动态腐蚀2 h后表面形貌，出现了较宽的裂缝，表面基本被破坏。动、静态腐蚀作用过程相比，流体条件导致了不同表面状态，因此，表面剪切作用的存在，对附着在金属表面缓蚀剂膜带来了不同的破坏过程，腐蚀作用加剧。

3.2 电化学结果与分析

将处理好的45号钢钢片工作电极置于预膜溶液中，浸泡12 h待该缓蚀剂分子在表面充分吸附成膜后，将该工作电极置于实验体系中，待开路电位稳定后，通过EIS监测工作电极阻抗随时间的变化。同时，通过EIS监测未经缓蚀剂分子预膜空白工作电极阻抗随时间的变化。图2显示了预膜电极与空白电极在不同时间下的电化学阻抗曲线。Nyquist图显示为闭合的半圆。随着时间的增加，工作电极容抗弧半径逐渐减小，表明缓蚀剂膜层逐渐被腐蚀介质破坏。在1 h时，预膜电极的容抗弧半径远大于空白电极，这表明该缓蚀剂分子能够有效的附着于钢片表面并成膜，形成的疏水屏障阻止了电解质向钢片表面的传输，减缓了工作电极的腐蚀。图2b显示了对应的Bode曲线，随时间增加，相角曲线中时间常数逐渐从高频移至低频，并且逐渐减小，这显然与工作电极表面的缓蚀剂膜逐渐被破坏有关。

由图2a可以看到，在实验腐蚀作用初期预膜工作电极的阻抗迅速下降，然而2 h后，阻抗减小的速度开始减慢，呈现出不同的腐蚀速率，根据这个现象分析得，油溶性缓蚀剂C545附着于碳钢表面，形成了多分子层厚膜。从电极表面至溶液，构成吸附膜的分子拥有不同的性质，近电极表面，缓蚀剂分子结合力强，排列紧密，远电极表面，缓蚀剂分子结合力弱，排列疏松。所以，该厚膜的外层稀疏，内层致密。在同样的腐蚀作用下，外层较容易被剥离破坏，而近表面内层相对较难被破坏，从而解释了Nyquist图中阻抗曲线的变化特征。

常用等效电路模型来描述不均匀膜的电化学阻抗谱[11]。对于本实验结果，通常情况下的一组电荷转移电阻、双电层电容并联体系并不能够较好的拟合，尤其对于体系中含有较为有效的缓蚀剂而言[12]。通过拟合软件ZSimpWin的拟合计算，流体状态下附着缓蚀剂膜的电极/溶液界面的电化学阻抗谱拟合等效电路如图3所示，拟合曲线如图2a所示。该等效电路由两组并联的常相位角元件(CPE)、电阻体系构成，描述了电极/溶液间的界面状况及缓蚀剂膜、双电层性质。其中，R_s代表溶液电阻，Q_f和R_f分别代表缓蚀剂膜层电容的常相位角元件和微孔扩散电阻，Q_{dl}和R_t分别表示双电层电容的常相位角元件和电荷转移电阻。预膜工作电极腐蚀过程中阻抗谱拟合等效电路结果如表1所示。缓蚀剂膜的微孔扩散电阻反映了缓蚀剂膜被电解质穿透的程度，所以微孔扩散电阻与膜层中缓蚀剂分子密度有关，不同测试时间下的电阻值反映了附着缓蚀剂膜被破坏的程度。缓蚀剂膜层电阻在腐蚀初期与



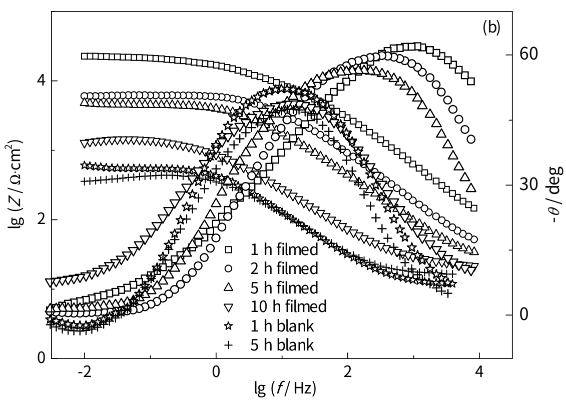


图2 预膜工作电极与空白工作电极在腐蚀介质中的电化学曲线图

Fig.2 EIS plots of working electrodes for the blank test and filmed test during the corrosion process with 1000 r/min: (a) Nyquist polts, (b) Bode plots

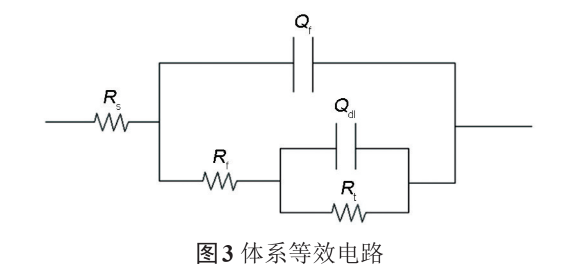


图3 体系等效电路

Fig.3 Equivalent circuit for the system

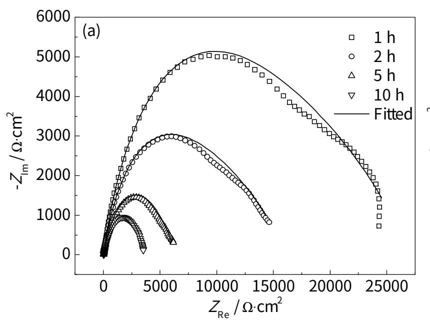
后期表现出了不同的下降速率，也就是说，在腐蚀作用时间增加过程中，工作电极、溶液界面间的附着膜层表现出了不同的缓蚀剂分子密度与附着力。腐蚀作用初期，膜层电阻值下降迅速，表明构成膜外层分子排列疏松、结合力弱，易被破坏。然而，腐蚀作用进行到一定程度后，膜层电阻值下降速度相对缓慢，表明构成膜内层分子排列相对紧密、结合力强，不易被破坏。这也证明了所提出的对工作电极表面缓蚀剂膜结构的假设。n表示常相位角元件的弥散系数，说明了缓蚀剂膜的非均匀性，n越小，不均匀性增加，膜层的多孔性就表现的越明显[13]。从各元件的拟合数据与前SEM的分析中可以看出，随着腐蚀作用的进行，工作电极表面的缓蚀剂膜以不同程度被破坏，膜层变得多孔、不均匀。

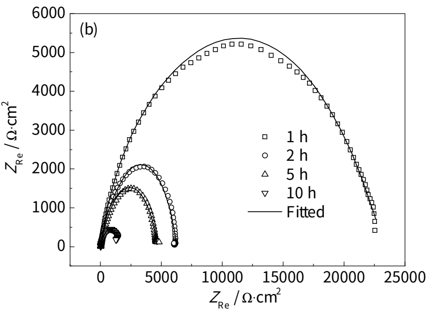
为了考察不同流体流速所导致的不同剪切作用对吸附缓蚀剂膜的影响，按前述实验方法分别在磁力搅拌速度为500，1000和1500 r/min下监测附着缓蚀剂膜工作电极的电化学阻抗谱。图4显示了不同转速条件下各工作电极的Nyquist曲线。如图所示，所有容抗弧均表现为闭合的半圆，各转速下曲线的半径均随腐蚀作用时间的增长而减小。许多研究工作[14]表明，金属表面缓蚀剂分子膜的内层近似为分子与金属表面相结合的结合物，外层为缓蚀剂分子间相互交联的结合物，内、外层分子的附着力并不相同。转速500和1000 r/min的Nyquist图中表现出一个相似的现象，那就是在腐蚀作用初期，阻抗值下降

表1 预膜45号碳钢腐蚀作用过程中的电化学参数

Table 1 Filmed electrode surface electrochemical kinetics parameters during the corrosion process

Time / h	R_s / Ω•cm²	Q_f / sⁿ•Ω⁻¹•cm⁻²	n	R_f / Ω•cm²	Q_{dl} / sⁿ•Ω⁻¹•cm⁻²	n	R_{ta} / Ω•cm²
1	39.48	1.9×10⁻⁶	0.77	6605	13.8×10⁻⁶	0.51	16640
2	25.82	7.5×10⁻⁶	0.76	4484	6.4×10⁻⁶	1.00	1744
5	22.63	17.3×10⁻⁶	0.74	2398	12.5×10⁻⁶	0.82	2246
10	18.99	232.8×10⁻⁶	0.64	360	3.2×10⁻⁶	1.00	1517





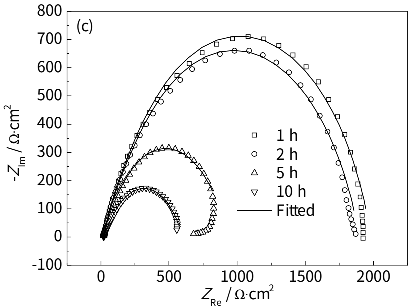


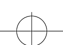
图4 不同转速条件下体系的Nyquist图

Fig.4 Nyquist plots with 500 r/min (a), 1000 r/min (b) and 1500 r/min (c)

表2 不同转速条件下各电极在腐蚀作用过程中的电化学参数

Table 2 Electrodes surface electrochemical kinetics parameters with different rotation rates during the corrosion process

Time / h	r / min	R_s / Ω•cm²	Q_f / sⁿ•Ω⁻¹•cm⁻²	n	R_f / Ω•cm²	Q_{dl} / sⁿ•Ω⁻¹•cm⁻²	n	R_t / Ω•cm²
1	500	40.55	1.7×10⁻⁶	0.75	8915	27.1×10⁻⁶	0.36	18190
	1000	39.48	1.9×10⁻⁶	0.77	6605	13.8×10⁻⁶	0.51	16640
	1500	22.36	71.6×10⁻⁶	0.79	1220	36.2×10⁻⁶	1.00	741
2	500	36.52	4.6×10⁻⁶	0.74	5560	57.2×10⁻⁶	0.37	10500
	1000	25.82	7.5×10⁻⁶	0.76	4484	6.4×10⁻⁶	1.00	1744
	1500	21.20	85.1×10⁻⁶	0.77	1176	39.9×10⁻⁶	1.00	700
5	500	29.18	23.4×10⁻⁶	0.72	3038	87.7×10⁻⁶	0.56	2577
	1000	22.63	17.3×10⁻⁶	0.74	2398	12.5×10⁻⁶	0.82	2246
	1500	19.58	230.3×10⁻⁶	0.81	379	161.4×10⁻⁶	1.00	424
10	500	27.88	82.9×10⁻⁶	0.70	2108	161.2×10⁻⁶	0.66	1224
	1000	18.99	232.8×10⁻⁶	0.64	359	3.2×10⁻⁶	1.00	1517
	1500	19.97	817.1×10⁻⁶	0.68	143	504.3×10⁻⁶	0.72	443



速度较快，随后阻抗减小的趋势显著变慢。然而对于转速1500 r/min的Nyquist图在腐蚀监测初期前2 h却表现出相反的状况，由于流体流速增加，会导致更大的表面剪切作用与更强烈的气泡冲击[14]，因此，对于附着于金属表面的缓蚀剂膜外层稀疏分子层而言，会被更迅速、更严重的破坏。阻抗监测初期，转速1500 r/min下附着于工作电极的外层稀疏分子层已被破坏，容抗弧半径显著减小。图4显示的所有Nyquist半圆通过拟合软件拟合得到的等效电路均如图3所示。表2显示了3种转速条件下腐蚀作用过程中各电极表面的电化学动力学参数。

缓蚀剂膜层微孔扩散电阻 (R_f) 可以用来直接反映附着缓蚀剂膜的腐蚀情况。不同转速条件下工作电极的R_f随时间的变化曲线如图5所示。图5反映了3种流速条件下缓蚀剂的失效过程，曲线斜率说明了阻抗随时间变化的快慢，即反映了腐蚀速率的快慢。然而3种测试条件下，尽管增加相同的转速，腐蚀速率的变化却不相同。对比3种流速下R_f的变化趋势，1500 r/min时显著减小，这意味着对于该缓蚀剂的应用环境中，存在一个临界流体流速，大于该速度时，缓蚀剂衰亡速度会显著增加[15]，这可以用来指导油气集输过程中缓蚀剂的筛选。显然，这个临界流速与缓蚀剂膜层在金属表面的附着力有关。

考虑到实际集输工艺中缓蚀剂所处流体环境是多变的，因此，分别控制体系温度为40和50 ℃[16]，按上述方法监测阻抗谱，转速控制在1000 r/min。图6显示了3种温度条件下的Nyquist曲线，及其拟合曲线。如图所示，所有容抗弧均表现为闭合的半圆。同一时间下，随温度的上升，容抗弧半径显著减小。温度增加，分子热运动加剧，促进了金属表面吸附缓蚀剂分子的解吸脱附过程，使得缓蚀剂膜变得疏松、多孔，再至完全被破坏。因此在实际集输工艺中，可以为该缓蚀剂的使用确定合理的温度范围，以延长体系寿命。表3显示了腐蚀过程中各电极表面的电化学动力学参数。

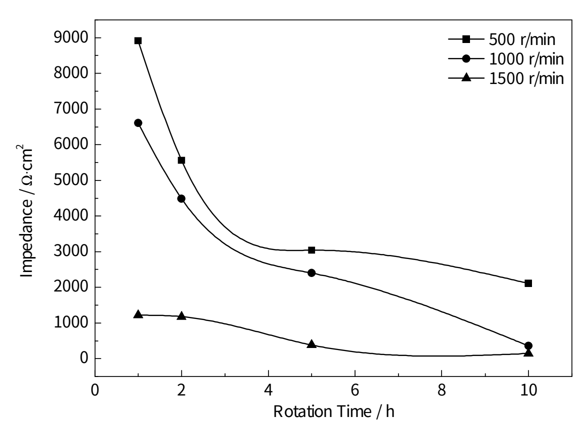


图5 缓蚀剂膜微孔扩散电阻随时间的变化曲线

Fig.5 Impedances of the electrodes at different rotation rates change with time

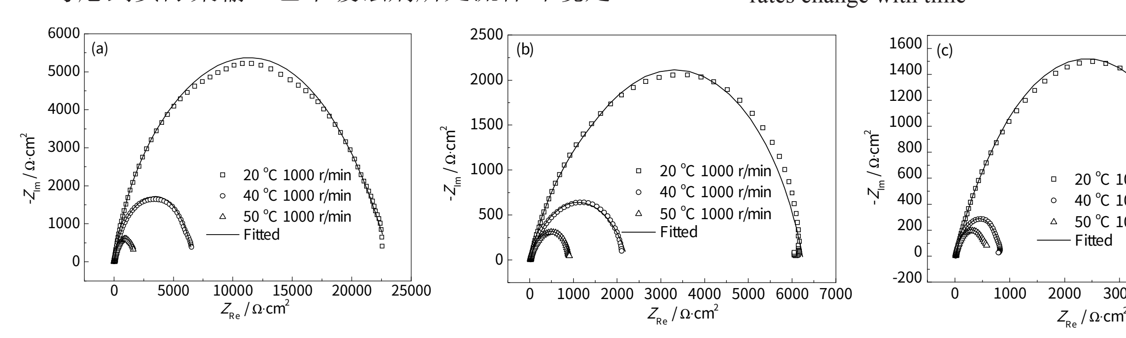


图6 同一时间不同温度下各电极腐蚀作用过程中的Nyquist曲线

Fig.6 Nyquist plots recorded on the working electrodes with different testing temperature at same time: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 5 h

表3 不同温度下各电极在腐蚀作用过程中的电化学参数

Table 3 Electrodes surface electrochemical kinetics parameters with different temperature

Time / h	T / ℃	R_s / Ω·cm^2	Q_f / s^n·Ω^{-1}·cm^{-2}	n	R_f / Ω·cm^2	Q_{dl} / s^n·Ω^{-1}·cm^{-2}	n	R_{ta} / Ω·cm^2
1	20	39.48	1.8×10^{-6}	0.77	6605	13.8×10^{-6}	0.51	16640
	40	29.93	5.3×10^{-6}	0.77	3366	40.0×10^{-6}	0.63	3333
	50	22.26	27.3×10^{-6}	0.79	1430	44.7×10^{-6}	1.00	320.5
2	20	25.82	7.5×10^{-6}	0.76	4484	6.4×10^{-6}	1.00	1744
	40	22.57	24.9×10^{-6}	0.76	1446	50.5×10^{-6}	1.00	656
	50	16.74	73.4×10^{-6}	0.79	652	84.8×10^{-6}	1.00	248
5	20	22.63	17.3×10^{-6}	0.74	2389	12.5×10^{-6}	0.82	2246
	40	15.34	130.4×10^{-6}	0.78	686	226.2×10^{-6}	1.00	145
	50	14.03	123.1×10^{-6}	0.86	336	129.3×10^{-6}	1.00	168

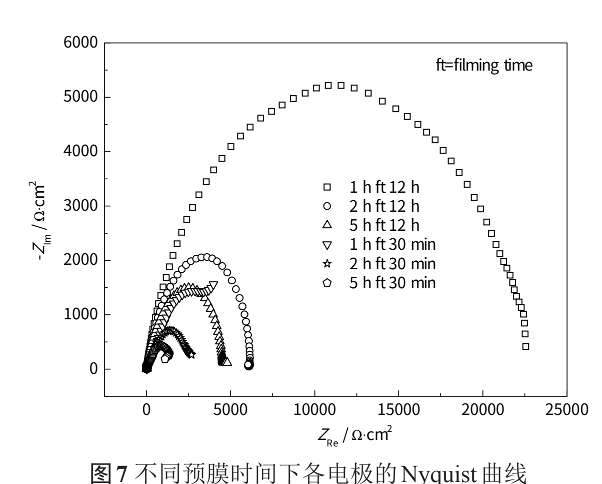


图7 不同预膜时间下各电极的Nyquist曲线

Fig.7 Nyquist plots recorded on working electrodes with different filming time

最后，将工作电极的预膜时间由12 h降至30 min来考察成膜时间对缓蚀剂性能的影响[16]。控制转速为1000 r/min。图7显示了不同预膜时间下工作电极电化学阻抗监测图。显然，预膜时间会影响缓蚀剂分子在碳钢表面的附着力强度与排列状况，长时间的充分成膜可以在表面形成更为紧凑的分子层，从而提供良好的保护性能。

4 结论

流体环境所带来的气泡冲击与表面剪切作用，会以不同的方式破坏附着在金属表面的缓蚀剂膜，从而降低缓蚀效率。流体的流速、温度以及有效的成膜时间均会对吸附缓蚀剂的稳定性造成影响。流速增加、温度升高、缓蚀剂与金属表面的有效作用时间减少，会加速吸附成膜的缓蚀剂分子层的降解速度，从而降低其使用效率。

参考文献

[1] 戴静君, 董正远, 田野. 油气集输 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2012

[2] Sun J Y, Jepson W P. SPE Paper 24787 [R], 1992, 215

[3] Bommersbach P, Alemany-Dumont C, Millet J P, et al. Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: characterization by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Electrochim. Acta, 2006, 51(19): 4011

[4] Tan Y J, Bailey S, Kinsella B. An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [J]. Corros. Sci., 1996, 38(9): 1545

[5] Tan Y J, Bailey S, Kinsella B. The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ENA) [J]. Corros. Sci., 1996, 38(10): 1681

[6] Chen Y, Hong T, Gopal M, et al. EIS studies of a corrosion inhibitor behavior under multiphase flow conditions [J]. Corros. Sci., 2000, 42(6): 979

[7] Jiang X, Zheng Y G, Ke W. Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO_2 corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution [J]. Corros. Sci., 2005, 47(11): 2636

[8] Chen Y, Jepson W P. EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions [J]. Electrochim. Acta, 1999, 44(24): 4453

[9] SY/T 5273-2000, 油田采出水用缓蚀剂性能评价方法 [S]

[10] Zhang J, Zhang Q, Ren H, et al. Inhibition performance of 2-mercaptobenzothiazole derivatives in CO_2 saturated solution and its adsorption behavior at Fe surface [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253 (18): 7416

[11] Walter G W. The application of impedance spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals [J]. Corros. Sci., 1991, 32(10): 1041

[12] Liu F G, Du M, Zhang J, et al. Inhibit ion mechanism of imidazoline derivat ive inhibitor for Q235 steel in saltwater saturated with CO_2 [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2008, 24(1): 138

[13] Jüttner K. Proceedings of the 7th European symposium on corrosion inhibitors [J]. Mater. Corros., 1991, 42(1): 53

[14] Ochoa N, Moran F, Pébère N, et al. Influence of flow on the corrosion inhibition of carbon steel by fatty amines in association with phosphonocarboxylic acid salts [J]. Corros. Sci., 2005, 47(3): 593

[15] 李自力, 尚兴彬, 郝宏娜等. 油气集输管道缓蚀剂筛选试验方法 [J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(3): 177

[16] 丁玲. 油气集输工艺技术探讨 [J]. 中国高新技术企业, 2008, (22): 112

